

УДК 666.792.34:539.89

В. С. Урбанович, канд. физ-мат. наук¹; **Н. В. Шипило**, науч. сотр.¹;
L. Jaworska, д-р техн. наук²; **S. Cygan**²; **M. Rosmus**, канд. техн. наук²;
В. Matovic, д-р техн. наук³; **В. С. Нисс**, канд. техн. наук⁴; **С. В. Григорьев**⁴

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки, 19, 220072 г. Минск, Беларусь, e-mail: urban@physics.by

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, 37a Wroclawska st,
30-011 Krakow, Poland, e-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

³The Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia, e-mail: mato@vin.bg.ac.rs

⁴НТП БНТУ «Политехник», ул. Я. Коласа, 24, 220013 г. Минск,
Беларусь, e-mail: gsv@metolit.by

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКА, ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА БОРА

Основной целью настоящей работы было получение высокоплотного сверхтвердого керамического материала на основе карбида бора спеканием под высоким давлением без использования активирующих добавок. Исследованы микроструктура, плотность и твердость по Виккерсу образцов, спеченных из порошков карбида бора различной дисперсности при давлении 4 ГПа в интервале температур 1200 – 2000 °С. Наилучшей спекаемостью при указанном давлении обладает порошок с бимодальным распределением частиц. Установлено, что с увеличением дисперсности порошка максимум на кривых зависимости твердости образцов от температуры спекания сдвигается в сторону более низких температур. Образцы с наиболее высокой твердостью получены из микронного порошка с частицами осколочной формы размерами от 3,0 до 12,0 мкм, и содержащего значительное количество мелких осколков со средним размером ~ 0,2 мкм. Установлено, что с увеличением давления спекания до 7,7 ГПа плотность и твердость образцов карбида бора повышаются без существенного роста зерна в структуре материала. Это достигается за счет высокой скорости нагрева и малого времени спекания. Получен высокоплотный сверхтвердый керамический материал из карбида бора с мелкозернистой структурой ($D \sim 0,5 - 1,3$ мкм), относительной плотностью 99,6 % и твердостью по Виккерсу HV1 47 ГПа. Полученные результаты будут использованы при разработке новых композиционных материалов различного назначения.

Ключевые слова: карбид бора, спекание, высокие давления и температуры, плотность, твердость

Введение

Карбид бора В₄С обладает широким спектром физических, физико-механических и химических свойств и является перспективным материалом для различных отраслей промышленности [1]. Для достижения высоких эксплуатационных характеристик изделий из В₄С необходимо наличие плотной мелкозернистой структуры [2]. Основная проблема получения прочных материалов из карбида бора состоит в трудности достижения беспористого состояния образцов. Это связано с низкой диффузионной подвижностью при спекании карбида бора, что обусловлено наличием в этом соединении сильных ковалентных связей.

Таблица 1. Параметры спекания и характеристика В₄С, спеченного различными методами

<i>d</i> , мкм	Режимы спекания	$\rho_{\text{отп}}$, %	<i>D</i> , мкм	<i>HV</i> (9,81 Н), ГПа	Лите- ратура
Горячее прессование					
3	36 МПа, 2150 °С, 60 мин.	95,5	4 – 8	32,5 (98 Н)	[4]
1 – 3	45 МПа, 1900 °С, 120 мин.	95		28 (98 Н)	[5]
0,68 – 3,58	100 МПа, 1900 °С, 30 мин, Ag	99,73	1,96	37,85	[6]
SPS					
0,8	88 МПа, 1750 °С, 5 мин	99,2	2	27,45 (2,94 Н)	[7]
~ 4,05	32 МПа, 1900 – 2000 °С, вакуум			32 (20 Н)	[8]
0,5	75 МПа, 1700 °С, 3 мин, 100 °С/мин, вакуум	100	0,688	36,4	[9]
~ 0,5	1600 °С, 3 мин, 100 °С/мин	98,33	4,17	31	[10]
~ 0,22	75 МПа, 1700 °С, 3 мин, 100 °С/мин	98,7	0,37	37,8	[11]
0,8	50 МПа, 2100 °С, 10 мин, 50 °С/мин	97,8	1,7	35,3	[12]
2,4	50 МПа, 1800 °С, 15 мин, 100 °С/мин, вакуум	100	2 – 6	37,2 (4,9 Н)	[13]
2,36	80 МПа, 1700 °С, 5 мин	99,7	2,36	37,8	[14]
~ 0,04	отжиг + 75 МПа, 1600 °С, 100 °С/мин, вакуум	97,5	0,18	32,5	[15]
4,33+ 10 мас. %	90 МПа, 1950 °С, 10 мин, 100 °С/мин	98,3		42,2 (4,9 Н)	[16]
0,56	90 МПа, 2050 °С, 10 мин, 100 °С/мин	98,0		47,9 (4,9 Н)	
0,22	75 МПа, 1700 °С, 3 мин, 100 °С/мин	98,5	0,37	36	[17]
0,04	75 МПа, 1600 °С, 3 мин, 100 °С/мин	94,7	0,12	28	
Высокие давления					
2 – 80	5,5 ГПа, 1927 °С, 1 мин + отжиг	93		40	[18]
2 – 80	5,5 ГПа, 1927 °С, 4 мин	98,4	0,1 – 7	41	[19]
27 – 108	7,7 ГПа, 2000 °С, 4 мин + отжиг	90 – 93	0,1 – 7	41	[20]
2,05	4,5 ГПа, 1300 °С, 5 мин, 150 К/мин	99,65	~ 2,1	38,04	[21]

Введение определенных добавок в порошок карбида бора активирует процесс его уплотнения за счет жидкофазного спекания. Однако при спекании без давления, даже при использовании добавок, уплотнение В₄С все еще затруднено [3]. Основными методами получения поликристаллического карбида бора без использования активирующих добавок являются: горячее прессование, SPS-метод и спекание под высоким давлением. В табл. 1 представлены литературные данные по относительной плотности ($\rho_{отн}$), среднему размеру зерна (D), твердости по Виккерсу (HV) с указанием нагрузки на индентер от режимов и методов спекания порошка В₄С различной дисперсности (d).

Как следует из табл. 1, применение метода горячего прессования не позволяет достичь высокой плотности В₄С, наблюдается рост зерна в структуре материала, что обусловлено длительностью процесса спекания. SPS-метод способствует лучшему уплотнению, ограничивает рост зерна, и способствует повышению физико-механических характеристик, однако требует большого времени спекания. Наиболее высокие показатели твердости керамики из карбида бора получены с использованием метода спекания при высоких давлениях. Этот метод позволяет сократить время спекания, сформировать плотную мелкозернистую структуру материала и повысить его физико-механические свойства.

Анализ характеристик спеченных образцов, полученных с использованием техники высоких давлений и температур (табл. 1), показывает, что наилучшие результаты по плотности (99,65 %) и наименьшему размеру зерна ($D \sim 2,1$ мкм) достигнуты в работе [21] при спекании порошка карбида бора с размером частиц 2,05 мкм при давлении 4,5 ГПа, температуре 1300 °С и времени спекания 5 мин. Твердость полученных образцов составляет 38,04 ГПа. Низкая температура спекания образцов обеспечивает размер зерна, сопоставимый с размером частиц исходного порошка (табл. 1).

Более высокие значения твердости 40–41 ГПа образцов карбида бора получены авторами [19, 20] при более высоких давлениях 5,5 и 7,7 ГПа и температурах 1927–2000 °С. Время спекания достигало 4 мин. При этом использовались достаточно грубые порошки с размером частиц в интервале 2–80 нм и 27–108 мкм соответственно. Поэтому достигнутые значения относительной плотности составляли 93–98 %. Добавка 10 мас. % более мелкого порошка ($d \sim 0,56$ мкм) к более грубому ($d \sim 4,33$ мкм) позволила авторам [16] получить методом SPS образцы с плотностью около 98 % и более высокой твердостью (до 47,9 ГПа) при близких температурах спекания, но с более длительной выдержкой 10 мин.

Известно, что на свойства карбида бора оказывает значительное влияние его стехиометрический состав. Например, физико-механические свойства композиционных покрытий на основе карбида бора имеют максимальные значения при величине соотношения В/С, близкой к 4, а отклонение от этого значения приводит к их снижению [22]. Кроме этого, дисперсность исходного порошка также влияет на характеристики спекаемого материала [16]. Однако в случае метода спекания под высоким давлением этот вопрос изучен недостаточно. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование возможности получения сверхтвердого материала на основе карбида бора с малым размером зерна, высокой плотностью и твердостью методом спекания под высоким давлением. В настоящей работе было исследовано влияние дисперсности порошков карбида бора различных производителей, а также величины давления и температуры спекания на микроструктуру и физико-механические свойства спеченной керамики.

Методика эксперимента

В качестве исходных использовались порошки карбида бора различной дисперсности и химического состава в зависимости от производителя: B_4C (E) (ФГУП «УНИХИМ с ОЗ», Екатеринбург, Россия); B_4C (S) («H. C. Stark», Germany); B_4C (A) (*Electrozshmelzwerk, Kempten, Germany*). Порошки для экспериментов использовали в состоянии поставки, не подвергая никакой предварительной обработке.

Спекание производили при двух давлениях 4 и 7,7 ГПа. При давлении 4 ГПа и температурах 1200–2000 °С использовали устройство высокого давления типа «наковальни с углублениями» и пресс ДО137 А усилием 5 МН [23]. Цилиндрические порошковые заготовки диаметром 11 мм и высотой 4 мм прессовали в стальной пресс-форме при давлении 1,0 ГПа. Спекание заготовок, помещенных внутри составного графитового нагревателя, осуществляли в контейнерах из прессованного литографского камня. Между торцами заготовок и внутренними поверхностями нагревателя располагали прокладки из гексагонального нитрида бора. Спекание при давлении 7,7 ГПа и температурах 1600–2000 °С осуществляли в АД типа «тороид» на прессовой установке ДО 044 усилием 20 МН. Использовали точеные графитовые нагреватели. Методика приготовления образцов диаметром 13 мм описана в [24]. В обоих устройствах высокого давления контроль режимов спекания осуществляли при помощи контроллера спекания КС-5 [25]. Скорость нагрева спекаемых образцов до начала спекания достигала 2000–3000 °С/мин, а время спекания составляло 60 с. Контроль времени спекания осуществлялся по мощности тока нагрева.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Твердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере МНТ–240 *LECO* (США) при нагрузке 10,0 Н. Элементный состав карбида бора определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследования микроструктуры образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа S-4800 фирмы «Hitachi» в НПЦ «Белмикросистемы» НПО «Интеграл».

Результаты и обсуждение

Основные результаты представлены в табл.2 и на рис. 1–3.

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходных порошков B_4C (табл. 2) свидетельствуют о наличии небольшого количества примесей до ~ 0,4 ат. %, основной из которых является кислород.

Таблица 2. Химический состав порошков карбида бора

Порошок	Химический анализ, атом. %				В/С
	В	С	О	Другие элементы	
B_4C (E)	49,05	50,77	-	0,18	1
B_4C (S)	80,28	19,34	0,27	0,11	4,2
B_4C (A)	80,84	18,81	0,35	-	4,3

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения частиц различных порошков карбида бора. Видно, что порошки отличаются зернистостью и морфологией частиц. Порошок B_4C (E) с бимодальным распределением частиц по размерам

содержит более мелкую субмикронную фракцию размером 270 – 300 нм и более грубую со средним размером 4,5 мкм. Порошок В₄С (А) - субмикронный, с размером частиц 100-750 нм, содержащий незначительное количество более крупных размером до 3,7 мкм. Порошок В₄С (S) содержит частицы осколочной формы со средним размером 3-5 мкм. Имеется небольшое количество значительно более мелких осколков со средним размером ~ 0,2 мкм и более крупных с размером до 12 мкм.

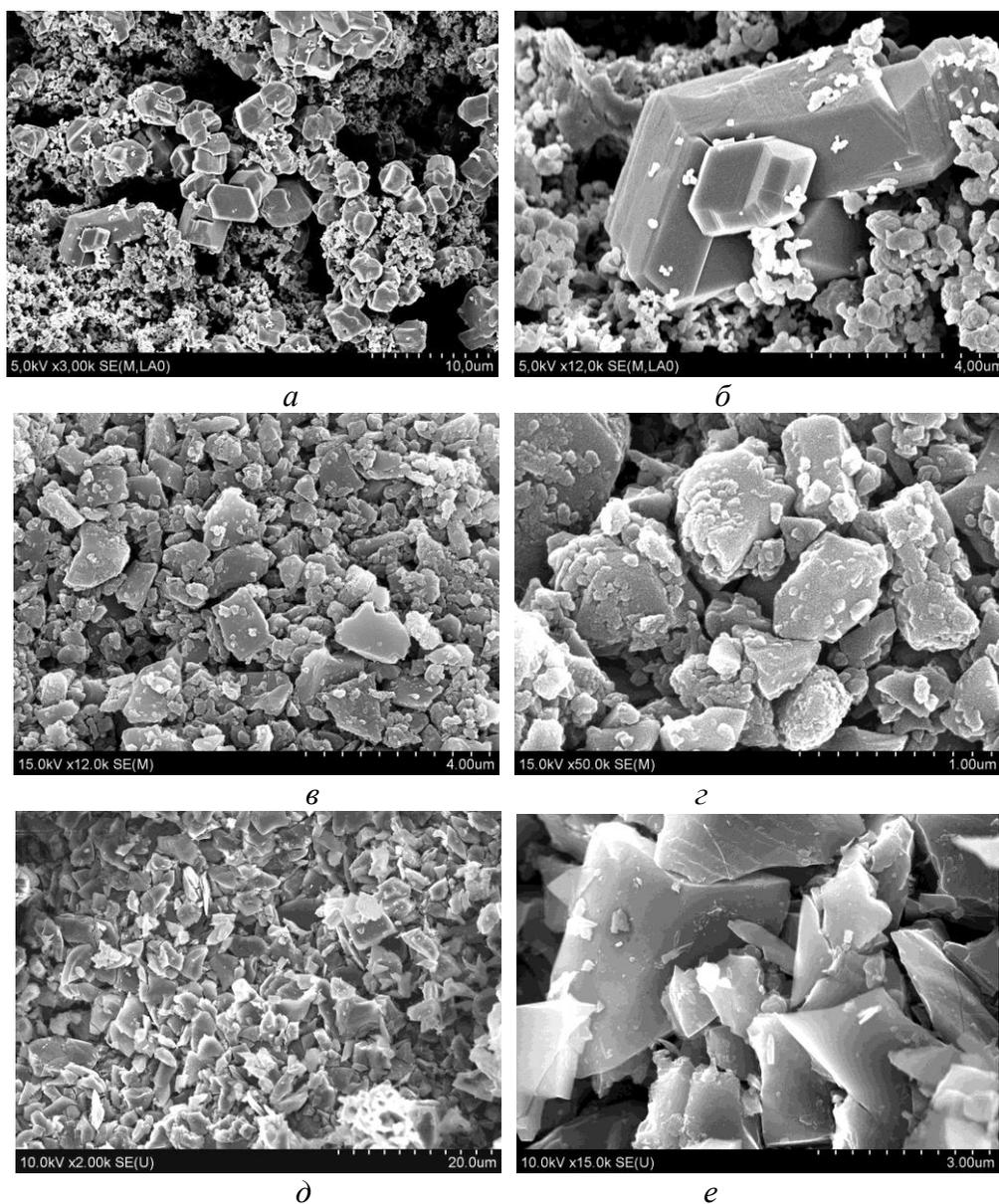


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков карбида бора при различном увеличении: а ($\times 3000$), б ($\times 12000$) – В₄С (Е); в ($\times 12000$), з ($\times 50000$) – В₄С (А) и д ($\times 2000$), е ($\times 15000$) – В₄С (S)

На рис. 2 представлена микроструктура образцов из различных порошков карбида бора, спеченных при давлениях 4 и 7,7 ГПа в интервале температур 1400–2000 °С.

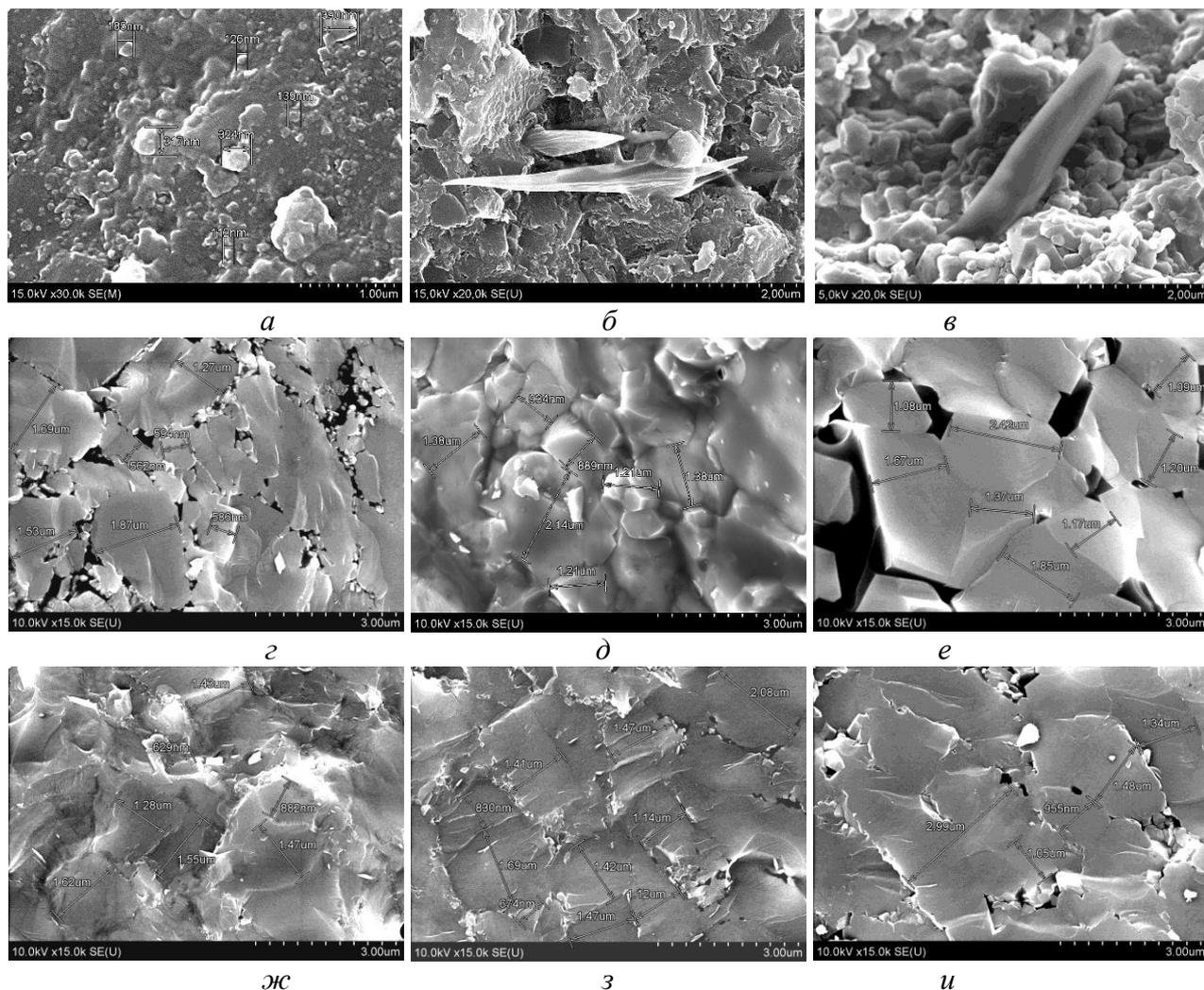


Рис. 2. Микроструктура образцов карбида бора B_4C (E) (а), B_4C (A) (б, в), и B_4C (S) (г–и), спеченных при давлениях 4 ГПа (а–е), 7,7 ГПа (ж–и) и температурах, °С: а – 1400; г, ж – 1600; б, в, д, з – 1800; е, и – 2000

Установлено, что в процессе спекания под давлением 4 ГПа при увеличении температуры от 1400 до 1800 °С размер зерна в структуре материала уменьшается: для образцов B_4C (A) с 0,04–1,62 мкм до 0,01–1,33 мкм, для образцов B_4C (E) – с 0,27–0,63 мкм до 0,07–0,39 мкм и для B_4C (S) с 0,6–2,4 мкм до 0,5–1,33 мкм.

Для микроструктуры образцов B_4C (A) характерно наличие игл (рис. 2 б, в). Зерновая структура образцов B_4C (S), полученных при давлении 4 ГПа, является неоднородной в интервале температур спекания 1600–2000 °С (рис. 2 г, д, е). Структурные изменения для образцов B_4C (S), полученных при давлении 4 ГПа, в зависимости от температуры спекания показаны на рис. 2 г, д, е. В образцах, спеченных при 1600 °С, наблюдается первичная

рекристаллизация: на межзеренных границах деформированных зерен со средним размером $D \sim 1,5$ мкм видны зародыши новых зерен с размером $\sim 0,1-0,2$ мкм и поры (рис. 2 *з*). С повышением температуры спекания до 1800 °С в процессе собирательной рекристаллизации происходит увеличение размеров мелких зерен. Формируется практически беспористая структура с размером зерен $0,5-2,1$ мкм (рис. 2 *д*). При увеличении температуры спекания до 2000 °С наблюдается дальнейший рост зерен до размеров $1,0-3,1$ мкм, а на стыках происходит порообразование (рис. 2 *е*).

На рис. 3 показаны изменения плотности (*а*) и твердости (*б*) образцов карбида бора, полученных в различных режимах спекания.

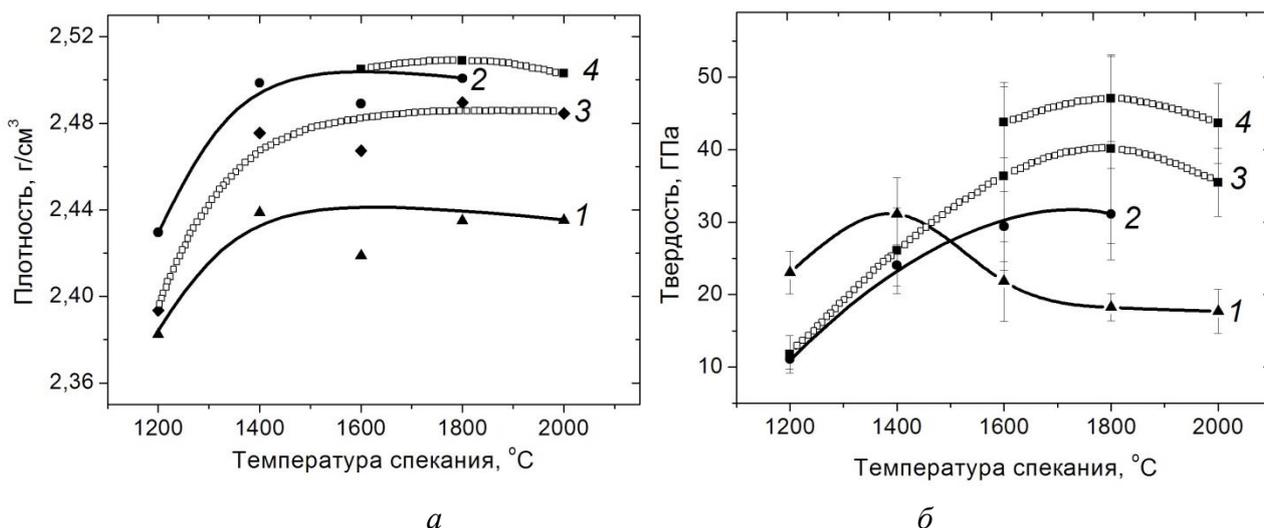


Рис. 3. Зависимость плотности (*а*) и твердости (*б*) образцов карбида бора от температуры спекания: 1 – V_4C (А), 2 – V_4C (Е), 3, 4 – V_4C (S) при давлениях 4 ГПа (1, 2, 3) и 7,7 ГПа (4)

Установлено, что при давлении 4 ГПа наибольшая плотность достигается у керамики, полученной из порошка V_4C (Е) с бимодальным распределением частиц по размерам (270–300 нм и 4,5 мкм) (рис. 3 *а*), в отличие от образцов, спеченных из микронного V_4C (S) и субмикронного V_4C (А) порошков. Однако максимальное значение твердости (40 ГПа) получено у образцов из наиболее крупного порошка V_4C (S) (рис. 3 *б*), что может быть связано со стехиометрией исходного материала, т.е. с более высоким атомным отношением В/С = 4,2 по отношению к V_4C (Е) (табл. 2). При спекании наиболее дисперсного порошка V_4C (А) с близким значением В/С = 4,3 характер изменения твердости от температуры спекания заметно отличается от других порошков карбида бора и ее максимальное значение достигается при более низкой температуре 1400 °С (рис. 3 *б*).

Таким образом, используя более крупный порошок V_4C (S) в условиях высоких давлений (4 ГПа) и температур ($T = 1800$ °С), можно получить керамический материал с твердостью до 40 ГПа. Поэтому данный порошок был использован нами в дальнейшем для спекания под более высоким давлением 7,7 ГПа.

Микроструктура образцов, спеченных при давлении 7,7 ГПа, достаточно однородная (рис. 2 *ж*, *з*, *и*) и более плотная, чем при давлении 4 ГПа, с незначительным количеством

нанопор. С повышением температуры спекания наблюдается рост отдельных зерен: ~ 0,6 – 1,5 мкм (при 1600 °С), ~ 0,8–1,5 (при 1800 °С), 0,9–3,0 мкм (при 2000 °С). Следует отметить, что характер разрушения у образцов, спеченных при температуре 1800 °С и давлении 7,7 ГПа, транскристаллитный, в отличие от образцов, спеченных при этой же температуре, но при более низком давлении 4 ГПа, где наблюдается интеркристаллитное разрушение.

Используя более высокое давление 7,7 ГПа при спекании, можно повысить плотность за счет большего уплотнения исходного порошка, его дробления [20] и уменьшения пор в структуре материала. С увеличением температуры спекания до 1800 °С при давлении 4 ГПа твердость полученной керамики возрастает практически монотонно вместе с плотностью, а с повышением давления спекания до 7,7 ГПа происходит их увеличение (рис. 3). При 1800 °С формируется плотная структура (рис. 2 д, з) и достигаются максимальные значения плотности 2,49 и 2,51 г/см³, твердости ~ 40 и ~ 47 ГПа, соответственно для давлений 4 и 7,7 ГПа. Для более высокого давления величина относительной плотности составляет 99,6 % от теоретического значения. Дальнейшее увеличение температуры спекания до 2000 °С приводит к незначительному снижению плотности и твердости образцов, что связано с процессами рекристаллизации.

Полученное нами значение твердости 40 ГПа для давления спекания 4 ГПа хорошо согласуется с результатами работ других авторов [18–21], а твердость образцов, спеченных при давлении 7,7 ГПа, значительно выше (47 ГПа). Можно полагать, что более высокая, чем в работе [21], твердость наших образцов карбида бора при одинаковой плотности, близкой к теоретическому значению, обусловлена большим давлением спекания, обеспечивающим более высокую прочность межзеренных границ. Основное отличие от известных методов состоит в том, что наша технология позволяет осуществлять нагрев до температуры спекания материала с очень высокой скоростью (~ до 2000–3000 °С/мин). Такой высокоскоростной нагрев в сочетании с высокими давлениями и малой выдержкой при спекании позволяет значительно замедлить рост зерна, а в ряде случаев и полностью его исключить.

Выводы

Исследовано влияние дисперсности и элементного состава различных порошков карбида бора на их спекание при давлении 4 ГПа в интервале температур 1200 – 2000 °С. Установлено, что наибольшая плотность (2,50 г/см³) достигается у керамики, полученной из порошка В₄С (Е) с бимодальным распределением частиц по размерам (270 – 300 нм и 4,5 мкм). При спекании наиболее дисперсного порошка В₄С (А) с размером частиц 100 – 750 нм, содержащего незначительное количество более крупных размером до 3,7 мкм, максимальное значение твердости (~ 31 ГПа) достигалось в области более низких температур (1400 °С). Более твердые (40 ГПа) образцы получены из менее дисперсного порошка В₄С (S) с частицами осколочной формы со средним размером 3 – 5 мкм, содержащего незначительное количество мелких осколков размером ~ 200 нм и более крупных с размером до 12 мкм.

Изучено влияние величины давления 4 и 7,7 ГПа спекания на микроструктуру и физико-механические свойства спеченной керамики из менее дисперсного порошка В₄С (S). Установлено, что с увеличением давления от 4 до 7,7 ГПа плотность и твердость спеченных образцов карбида бора повышаются до 2,51 г/см³ и 47 ГПа соответственно без существенного роста зерна в структуре материала. Это достигается за счет высокой скорости нагрева и малого времени спекания.

Основною метою цієї роботи було отримання високоякісного надтвердого керамічного матеріалу на основі карбиду бору спіканням під високим тиском без використання активуючих добавок. Досліджені мікроструктура, щільність і твердість по Віккерсу зразків, спечених з порошків карбиду бору різної дисперсності при тиску 4 ГПа в інтервалі температур 1200–2000 °С. Найкращою спікливістю за вказаного тиску має порошок з бімодальним розподілом частинок. Встановлено, що зі збільшенням дисперсності порошку максимум на кривих залежності твердості зразків від температури спікання зсувається в бік більш низьких температур. Зразки з найбільш високою твердістю отримані з мікронного порошку з частинками осколкової форми розміром 3,0–12,0 мкм, і містить значну кількість дрібних осколків із середнім розміром ~ 0,2 мкм. Встановлено, що зі збільшенням тиску спікання до 7,7 ГПа щільність і твердість зразків карбиду бора підвищуються без істотного зростання зерна в структурі матеріалу. Це досягається за рахунок високої швидкості нагріву і малого часу спікання. Отримано високощільний надтвердий керамічний матеріал з карбиду бору з дрібнозернистою структурою ($D \sim 0,5\text{--}1,3$ мкм), відносною щільністю 99,6% і твердістю по Віккерсу HV1 47 ГПа. Отримані результати будуть використані при розробці нових композицій матеріалів різного призначення.

Ключові слова: карбід бору, спікання, високі тиски і температури, щільність, твердість

V. S. Urbanovich, N. V. Shipilo, L. Jaworska, S. Cygan,
M. Rosmus, B. Matovic, S. V. Grigoriev, V. S. Niss

EFFECT OF DISPERSITY OF POWDER, PRESSURE AND SINTERING TEMPERATURES FOR MICROSTRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BORON CARBIDE CERAMICS

The main purpose of this work was to obtain a high-density superhard ceramic material based on boron carbide by sintering under high pressure without the use of activating additives. The microstructure, density and Vickers hardness of samples sintered from boron carbide powders of various dispersities at a pressure of 4 GPa in the temperature interval 1200–2000 °C were investigated. The powder with a bimodal particle distribution exhibits the best sinterability at this pressure. It was established that with an increase in the dispersion of the powder, the maximum on the curves of the dependence of the hardness of the samples on the sintering temperature shifts toward more low temperatures. Samples with the highest hardness were obtained from a micron powder with particles of fragment size ranging from 3.0 to 12.0 μm , and containing a significant number of fine fragments with an average size of ~ 0.2 μm . It was found that with increasing sintering pressure to 7.7 GPa, the density and hardness of boron carbide samples increase without significant grain growth in the material structure. This is achieved by a high heating rate and a short sintering time. A highly density superhard ceramic material made of boron carbide with a fine-grained structure ($D \sim 0,5\text{--}1,3$ μm), a relative density of 99.6 %, and a Vickers hardness HV1 47 GPa was obtained. The obtained results will be used in the development of new composite materials for various applications with usage of high pressure sintering with free of activating additives.

Key words: boron carbide, sintering, high pressures and high temperatures, density, hardness

Литература

1. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андриевский // Успехи химии. – 2012. – 81. – № 6. – С. 549–559.
2. Сверхлегкие керамические бронезащитные материалы, получаемые с применением наноструктурных механоактивированных порошков карбида бора / Кременчугский М. В., Савкин Г. Г., Малинов В. И. и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – 3. – № 3/4. – С. 141–146.

3. Suri A. K., Subramanian C., Sonber J. K., Murthy T. S. R. C. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // *Int. Mater. Rev.* – 2010. – 55. – 1. – P. 4–40.
4. Jianxin D. Erosion wear of boron carbide ceramic nozzles by abrasive air-jets // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – 408. – N 1/2. – P. 227–233.
5. Sonber J. K., Murthy T. S. R. C., Subramanian C., et al. Densification and Characterization of Boron Carbide // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* – 2013. – 72. – N 2. – P. 100–107.
6. Zhang X., Gao H., Zhang Z., et al. Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing // *Ceram Int.* – 2017. – 43. – N 8. – P. 6345–6352.
7. Ghosh D., Subhash G., Sudarshan T. S., et al. Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – 90. – № 6. – P. 1850–1857.
8. Hayun S., Paris V., Driel M. P., Frage N., Zaretsky E. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – 29. – N 16. – P. 3395–3400.
9. Moshtaghioun B. M. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4C) // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – 33. – N 2. – P. 361–369.
10. Li X., Jiang D., Zhang J., Huang Z. Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide // *Ceram. Int.* – 2014. – 40. – № 3. – P. 4359–4366.
11. Moshtaghioun B. M., Cumbreira F. L., Ortiz A. L., Castillo-Rodríguez M., Gómez-García D. Additive-free superhard B_4C with ultrafine-grained dense microstructures // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – 34. – N 3. – P. 841–848.
12. Badica P., Grasso S., Borodianska H., Vasylykiv O. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2014. – 122. – N 1424. – P. 271–275.
13. Sairam K., Sonber J. K., Murthy T. S. R. C., Subramanian C., Fotedar R. K., Nanekar P., Hubli R.C. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2014. – 42. – P. 185–192.
14. Ji W., Rehman S. S., Wang W., Wang H., Wang Y., Zhang J., Zhang F., Fu Z. Sintering boron carbide ceramics without grain growth by plastic deformation as the dominant densification mechanism // *Sci Rep.* – 2015. – 5. – P. 1–8.
15. Moshtaghiouna B. M., Ortizb A. L., Gómez-Garcíaa D., Domínguez-Rodrígueza A. Densification of B_4C nanopowder with nanograin retention by spark-plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – 35. – N 6. – P. 1991–1998.
16. Хасанов А. О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро- и нанопорошков B_4C : диссертация на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». – Томск, 2015. – 201 с.

17. Moshtaghioun B. M, Gomez-Garcia D, Dominguez-Rodriguez A, et al. Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. – 36. – N 7. – P. 1829–1834.
18. Стратийчук Д. А., Шульженко А. А., Белявина Н. Н, Маркив В. Я. Формирование сверхтвердой керамики на основе карбида бора в условиях высокого давления // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 4. – С. 11–15.
19. Shul`zhenko A. A., Stratiichuk D. A., Oleinik G. S., et al. Formation of polycrystalline boron carbide B₄C with elevated fracture toughness // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2005. – 44. – N 1/2. – P. 75–83.
20. Стратийчук Д. А. Особенности спекания B₄C в условиях высоких давлений // В сб.: «УкрНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного». – Харьков, 2010. – С. 119.
21. Liu L., Li X., He Q., et al. Sintering dense boron carbide without grain growth under high pressure // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – 101. – P. 1289–1297.
22. Niihara K., Nakahira A., Hirai T. The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – 67. – N 1. – P. 13–14.
23. Физико-механические свойства β-Si₃N₄, спеченного при высоких давлениях / В. С. Урбанович, В. С. Нисс, С. В. Григорьев, Р. Klimczyk, L. Jaworska, S. Cygan, Л. В. Судник, Т. Д. Маликина // Физика и техника высоких давлений. – 2017. – 27. – № 2. – С. 108–117.
24. Klimczyk P., Figiel P., Petrusza I., Olszyna A. Cubic boron nitride based composites for cutting applications // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – 44. – N 2. – P. 198–204.
25. Urbanovich V. S., Shkatulo G. G. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – 42. – N 1/2, – P. 19–23.

Поступила 03.08.18

References

1. Andriyevskii, R. A. (2012). Mikro- i nanorazmernyi karbid bora: sintez, struktura i svoistva. *Uspekhi khimii. – The success of chemistry, Vol. 81, 6, 549–559* [in Russian].
2. Kremenchugskii, M. V., Savkin, G. G., Malinov, V. I., et al. (2008). Sverkhlegkie keramicheskie bronezashchitnye materialy, poluchaemye s primeneniem nanostrukturnykh mekhanoaktivirovannykh poroshkov karbida bora. *Rossiiskie nanotekhnologii. – Russian nanotechnology, Vol. 3, 3/4, 141–146* [in Russian].
3. Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Murthy, T.S.R.C. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *Int. Mater. Rev., Vol. 55, 1, 4–40*.
4. Jianxin, D. (2005). Erosion wear of boron carbide ceramic nozzles by abrasive air-jets. *Mater. Sci. Eng. A, Vol. 408, 1/2, 227–233*.
5. Sonber, J. K, Murthy, T. S. R. C., Subramanian, C, et al. (2013). Densification and Characterization of Boron Carbide. *Trans. Ind. Ceram. Soc., Vol. 72, 2, 100–107*.

6. Zhang, X., Gao, H., Zhang, Z., et al. (2017). Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing. *Ceram Int.*, Vol. 43, 8, 6345–6352.
7. Ghosh, D., Subhash, G., Sudarshan, T. S., et al. (2007). Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90, 6, 1850–1857.
8. Hayun, S., Paris, V., Driel, M. P., Frage, N., & Zaretsky, E. (2009). Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 29, 16, 3395–3400.
9. Moshtaghioun, B. M. (2013). Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C). *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 33, 2, 361–369.
10. Li, X., Jiang, D., Zhang, J., & Huang, Z. (2014). Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide. *Ceram. Int.*, Vol. 40, 3, 4359–4366.
11. Moshtaghioun, B. M., Cumbreira, F. L., Ortiz, A. L., Castillo-Rodríguez, M., & Gómez-García, D. (2014). Additive-free superhard B₄C with ultrafine-grained dense microstructures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 34, 3, 841–848.
12. Badica, P., Grasso, S., Borodianska, H., & Vasylykiv, O. (2014). Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 122, 1424, 271–275.
13. Sairam, K., Sonber, J. K., Murthy, T. S. R. C., Subramanian, C., Fotedar, R. K., Nanekar, P., & Hubli, R. C. (2014). Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Vol. 42, 185–192.
14. Ji, W., Rehman, S. S., Wang, W., Wang, H., Wang, Y., Zhang, J., Zhang, F., & Fu, Z. (2015). Sintering boron carbide ceramics without grain growth by plastic deformation as the dominant densification mechanism. *Sci Rep.*, Vol. 5, 1–8.
15. Moshtaghiouna, B. M., Ortizb, A. L., Gómez-Garcíaa, D., & Domínguez-Rodrígueza, A. (2015). Densification of B₄C nanopowder with nanograin retention by spark-plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 35, 6, 1991–1998.
16. Khasanov, A. O. (2015). Razrabotka sostavov i tekhnologii spark-plazmennogo spekaniia keramicheskikh materialov, kompozitov na osnove mikro- i nanoporoshkov B₄C [Development of compositions and technology of spark-plasma sintering of ceramic materials, composites based on micro- and nanopowders B₄C]. *Candidate's thesis*. Tomsk [in Russian].
17. Moshtaghioun, B. M., Gomez-Garcia, D, Dominguez-Rodriguez, A, et al. (2016). Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 36, 7, 1829–1834.
18. Stratiichuk, D. A., Shul'zhenko, A. A., Beliavina, N. N., & Markiv, V. YA. (2003). Formirovanie sverkhтвердой керамики на основе карбида бора в условиях высокого давления. *Sverkhтвердые материалы*, 4, 11–15 [in Russian].

19. Shul'zhenko, A. A., Stratiichuk, D. A., Oleinik, G. S., et al. (2005). Formation of polycrystalline boron carbide B_4C with elevated fracture toughness. *Powder metallurgy and metal ceramics*, Vol. 44, 1/2, 75–83.
20. Stratiichuk, D. A. (2010). Osobennosti spekaniia B_4C v usloviakh vysokikh davlenii [Features of sintering B_4C under high pressure conditions]. Proceedings: V sbornike «UkrNDI Vognetriviv im. A. S. Berezhnogo» (p. 119). Kharkiv [in Russian].
21. Liu, L., Li, X., He, Q., et al. (2018). Sintering dense boron carbide without grain growth under high pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 101, 1289–1297.
22. Niihara, K., Nakahira, A., & Hirai, T. (1984). The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, 1, 13–14.
23. Urbanovich, V. S., Niss, V. S., Grigor`ev, S. V., et al. (2017). Fiziko-mekhanicheskie svoistva β - Si_3N_4 , spechennogo pri vysokikh davleniiakh. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii. – High Pressure Physics and Techniques*, Vol. 27, 2, 108-117.
24. Klimczyk P., Figiel P., Petrusza I., & Olszyna A. (2011). Cubic boron nitride based composites for cutting applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. Vol. 44, 2, 198–204.
25. Urbanovich V. S., & Shkatulo G. G. (2003). Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 42, 1/2, 19–23.